

Академик М. А. СТЫРИКОВИЧ, А. А. ВЕТРОВ, Г. В. ЮХНЕВИЧ

АССОЦИАТООБРАЗОВАНИЕ В ВОДЯНОМ ПАРЕ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Ранее было показано (¹⁻⁴), что в перегретом водяном паре ассоциатообразование охватывает значительную часть молекул и может служить объяснением причины его сильной неидеальности (³). Усовершенствование высокотемпературной кюветы позволило измерить полосы поглощения валентных колебаний H_2O в интервале $25-500^\circ C$ и $1-400$ атм. с шагом 25° и 20 атм.

Наблюдаемые изменения формы (рис. 1) и интенсивности (рис. 2) измеренных полос свидетельствуют о зависимости ассоциатообразования в водяном паре не только от плотности, но и от температуры. Для изуче-

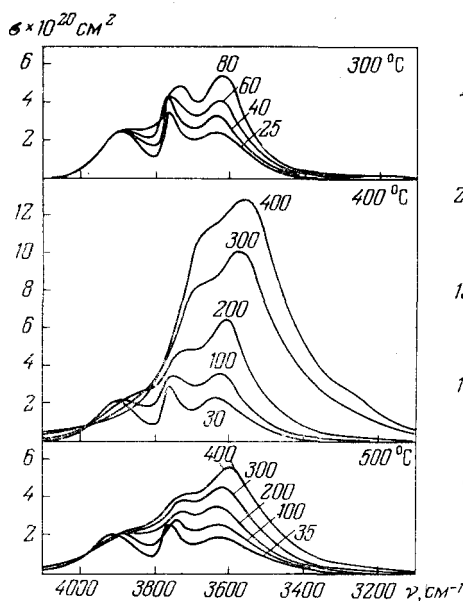


Рис. 1

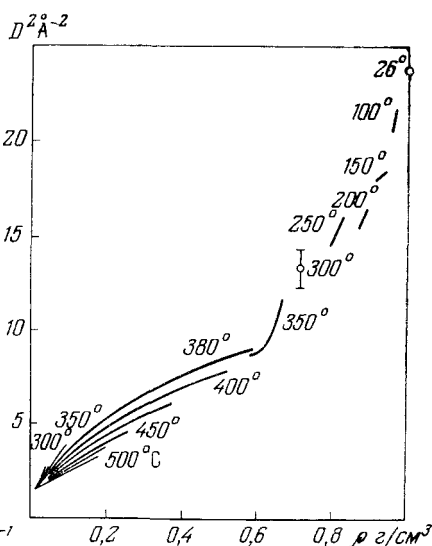


Рис. 2

Рис. 1. Спектры поглощения валентных колебаний паров H_2O при различных температурах, при кривых приведено давление в ата

Рис. 2. Зависимость абсолютной интенсивности полосы поглощения валентных колебаний H_2O от плотности ρ и температуры

ния этих зависимостей необходимо было произвести разложение измеренных спектров на составляющие, обусловленные поглощением какими-либо ассоциатами или характерными структурами. Ранее было показано (^{1, 2}), что спектр поглощения паров воды плотностью до $0,1$ г/см³ можно представить в виде аддитивной суммы полос поглощения мономеров и ассоциатов, причем абсолютная интенсивность последней практически не зависела от плотности пара ($3,5 \pm 0,35 D^2 \text{ Å}^{-2}$) (^{3, 4}). Регистрируемые при увеличении плотности пара дальнейшее смещение максимумов поглощения (рис. 1) и увеличение интенсивности полос выше $3,5 D^2 \text{ Å}^{-2}$ (рис. 2)

указывает на появление новых центров поглощения и, следовательно, на необходимость введения для разложения спектров дополнительных компонент.

Применение формального метода разложения (⁵), не требующего предварительного знания спектров компонент, оказывается неэффективным вследствие невыполнения условия постоянства этих спектров при изменении давления и температуры. Менее критичным к имеющим место зависимостям оказывается метод разложения на предварительно заданные составляющие. Успех применения метода целиком зависит от правильности выбора этих составляющих. Модельные расчеты (⁶) спектров наиболее устойчивых по квантовомеханическим представлениям ассоциатов, содержащих от 2 до 6 молекул (^{7, 8}), показали, что полосы их валентных колебаний имеют все двугорбую форму и отличаются положением максимумов (при увеличении размера на молекулу $\Delta\nu_{sf} \sim 10-15 \text{ см}^{-1}$) и соотношением интенсивностей горбов. Однако поскольку и то и другое рассчитано с ошибкой, в несколько раз превосходящей ошибки измерений, представлялось более целесообразным ограничиться разложением на группы близких по оптическим характеристикам ассоциатов, выделенные непосредственно путем анализа измеренных полос поглощения.

В результате такого анализа были выделены 4 компонента. Первая представляет спектр мономеров с упиренной вращательной структурой (^{1, 2}), наблюдающийся (рис. 1) практически в чистом виде при плотностях пара около $0,01 \text{ г/см}^3$. Измерения при максимальной достигнутой температуре 500°C , когда ассоциатообразование слабее, позволяет установить, что спектр мономеров в исследуемом диапазоне давлений сохраняет свой характерный трехгорбый вид (*P*-, *Q*- и *R*-ветви).

Вторая компонента, выделенная из спектров паров небольших плотностей $0,03-0,1 \text{ г/см}^3$, представляет спектр легких ассоциатов, появляющихся в первую очередь. Метод выделения аналогичен примененному ранее (^{1, 2}), но критерием правильности разложения измеренной полосы на две компоненты служила не гладкость высокочастотного крыла выделяемой полосы поглощения ассоциатов, а его подобие высокочастотному крылу полосы поглощения паров более высокой плотности, при которой мономеры практически отсутствуют. Абсолютные интенсивности полосы, выделенной этими двумя методами, совпали.

Измерения в широком интервале плотностей, от типичного газа до жидкой воды, позволили установить, что с ростом плотности пара полоса поглощения приобретает все более асимметричный вид — низкочастотное крыло становится более пологим, далее наблюдается перегиб на частоте $3300-3400 \text{ см}^{-1}$, переходящий в максимум полосы поглощения жидкой воды при нормальных условиях. Для объяснения подъема низкочастотного крыла в разложение была введена полоса поглощения жидкой воды.

Характер зависимости интегральной интенсивности измеренной полосы поглощения от плотности (рис. 2) позволяет все структурные состояния воды разделить на пары, жидкое состояние и промежуточную переходную область, содержащую точку перегиба в районе $0,5-0,6 \text{ г/см}^3$. Поэтому была рассмотрена еще одна компонента, характерная для структуры в этой переходной области. Она была выделена путем вычитания из спектра поглощения пара плотностью около $0,5 \text{ г/см}^3$ полос поглощения, обусловленных присутствием легких ассоциатов и жидкой воды. Их амплитуды подбирались таким образом, чтобы оставшийся двугорбый спектр имел как можно более простую структуру (раскладывался на две полосы гауссовой формы).

Разложение экспериментально полученных контуров на выделенные компоненты было произведено на ЭВМ путем решения системы линейных уравнений. Каждый измеренный контур и компоненты были представлены 60 ординатами в интервале $2600-4400 \text{ см}^{-1}$. Несмотря на отсутствие условия нормировки, сумма вычисленных концентраций этих компонент для

различных контуров находилась в пределах 0,95—1,1. Результаты разложения, часть которых представлена на рис. 3 отражают сильную зависимость структуры паров как от давления, так и от температуры. С ростом давления и плотности паров количество и разнообразие ассоциатов увеличивается, увеличение же температуры смещает равновесие в сторону мономеров. Даже в области относительно небольших давлений, в несколь-

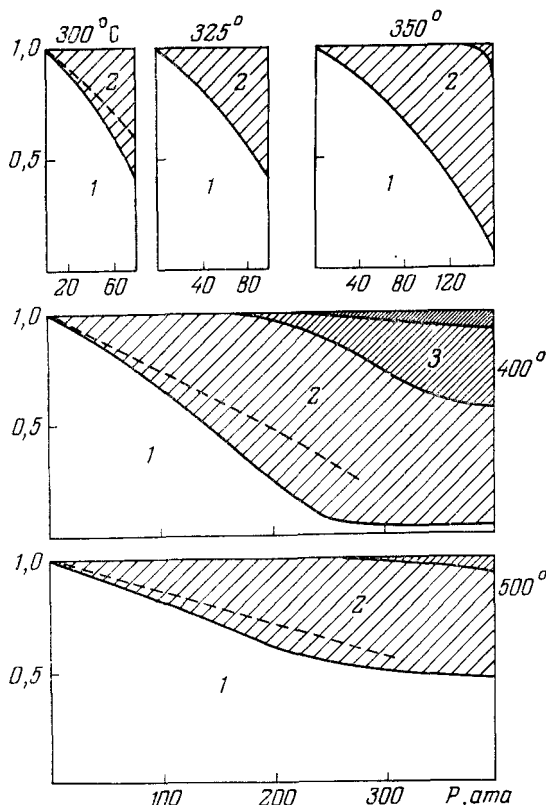


Рис. 3. Зависимость весовой концентрации отдельных структур в парах H_2O от давления. Пунктиром обозначены расчетные концентрации мономеров (⁹)

ко десятков атмосфер, далеко от кривой насыщения ассоциатообразование оказывается значительным.

Анализ равновесных концентраций мономеров в смесях идеальных газов H_2O , $(\text{H}_2\text{O})_2$, $(\text{H}_2\text{O})_3$ и т. д. показывает, что зависимость концентрации мономеров от давления имеет положительную вторую производную в случае смеси двух газов и отрицательную в случае трех и более. Поскольку экспериментально найденный ход концентрации (рис. 3) еще до развития структуры 3 имеет отрицательную вторую производную, есть основания полагать, что структура 2 объединяет несколько ассоциатов. Решение обратной спектральной задачи для ассоциатов, характеризующихся компонентой 2 (⁴) показало, что их спектр в основном обусловлен молекулами с одной невозмущенной ОН-связью. Этот вывод согласуется со структурами как открытого димера, так и более крупных циклических ассоциатов, рассмотренных ранее (⁶). Компонента 3, вероятно, характеризует либо крупные ассоциаты из нескольких колец, либо сильно разрыхленную структуру льда, в которых преобладают молекулы с тремя водородными связями. При этом при плотностях, где развита структура 3, компонента

2 может частично утратить значение, которое она имеет при низких плотностях пара, как характеризующая отдельные ассоциаты, и теперь может относиться к молекулам, вовлеченным в структуру 3, но образующим не более двух связей. Компонента 4, по-видимому, характеризует фрагменты жидкой воды с преобладанием молекул, образующих четыре водородных связи. Такие фрагменты должны содержать не менее сотни молекул.

Концентрации структур 2, 3 и 4 (рис. 3) из-за отсутствия между ними четких границ следует рассматривать как оценочные. Концентрация мономеров, при определении которой было использовано около 400 спектров, найдена с точностью около 10%. Весьма любопытно хорошее совпадение концентраций мономеров и легких ассоциатов с результатами термодинамических расчетов Элгети (⁹), в основе которых лежала модель смеси мономерного, димерного, тримерного и т. д. неидеальных газов с отличающимися критическими параметрами.

Расчеты (⁶) позволяют надеяться, что дальнейшее разделение структуры 2 на отдельные ассоциаты может быть проведено на основании исследования спектров межмолекулярных колебаний.

Институт высоких температур
Академии наук СССР
Москва

Поступило
14 VIII 1975

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. В. Юхневич, А. А. Ветров, ДАН, т. 204, 154 (1972). ² Г. В. Юхневич, А. А. Ветров, Оптика и спектроскопия, т. 34, 672 (1973). ³ М. А. Стырикович, Г. В. Юхневич и др., ДАН, т. 210, 321 (1973). ⁴ А. А. Ветров, Г. В. Юхневич, Оптика и спектроскопия, т. 39, 488 (1975). ⁵ М. В. Фок, Журн. прикл. спектроскоп., т. 11, 926 (1969). ⁶ А. А. Vetrov, O. I. Kondratov, G. V. Yuhnevich, Austr. J. Chem., v. 28, № 10 (1975). ⁷ J. Del Bene, J. A. Pople, J. Chem. Phys., v. 52, 4858 (1970). ⁸ H. Kistenmacher, G. C. Lee et al., J. Chem. Phys., v. 61, 546 (1974). ⁹ K. Elgeti, Abhandlungen der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft, B. 15, Braunschweig, 1963, S. 18.